(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117355543 A
(43)申请公布日 2024.01.05

(21)申请号 202280037133.9
(22)申请日 2022.05.30
(30)优先权数据
2021-091473 2021.05.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.11.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/021925 2022.05.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/255300 JA 2022.12.08
(71)申请人 住友精化株式会社
地址 日本国兵库县
(72)发明人 小暮直贵
(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
专利代理师 龚敏 王刚
(51)Int.Cl.
C08F 2/18(2006.01)

权利要求书1页 说明书18页 附图3页

(54)发明名称

吸水性树脂的制造方法、吸水性树脂、吸收体及吸收性物品

(57)摘要

本发明涉及提高了保水量、载荷下的吸水量和无加压DW的吸水性树脂的制造方法。一种吸水性树脂的制造方法,其为使水溶性烯键式不饱和单体在烃分散介质中反相悬浮聚合而制造吸水性树脂的方法,具备:聚合工序,将包含所述水溶性烯键式不饱和单体的水溶液、所述烃分散介质、聚合引发剂、分散稳定剂和内部交联剂混合;以及后交联工序,将所述聚合工序中得到的聚合物进行后交联,所述聚合引发剂包含偶氮系化合物和过氧化物;所述水溶性烯键式不饱和单体的丙烯酸及其盐的含有率为70摩尔%以上且100摩尔%以下,包含所述水溶性烯键式不饱和单体的水溶液中的所述水溶性烯键式不饱和单体的浓度为40质量%以上;所述内部交联剂相对于所述偶氮系化合物的摩尔比(所述内部交联剂/所述偶氮系化合物)为0.05以上且0.10以下。

CN 117355543 A

1.一种吸水性树脂的制造方法,其特征在于,其为使水溶性烯键式不饱和单体在烃分散介质中反相悬浮聚合而制造吸水性树脂的方法,

所述吸水性树脂的制造方法具备:

聚合工序,其中,将包含所述水溶性烯键式不饱和单体的水溶液、所述烃分散介质、聚合引发剂、分散稳定剂和内部交联剂混合;以及,

后交联工序,其中,将所述聚合工序中得到的聚合物进行后交联,

所述聚合引发剂包含偶氮系化合物和过氧化物,

所述水溶性烯键式不饱和单体中,丙烯酸及其盐的含有率为70摩尔%以上且100摩尔%以下,

包含所述水溶性烯键式不饱和单体的水溶液中的所述水溶性烯键式不饱和单体的浓度为40质量%以上,

所述内部交联剂相对于所述偶氮系化合物的摩尔比(所述内部交联剂/所述偶氮系化合物)为0.05以上且0.10以下。

2.根据权利要求1所述的吸水性树脂的制造方法,其中,所述过氧化物相对于所述偶氮系化合物的摩尔比(所述过氧化物/所述偶氮系化合物)为0.1以上且1.0以下。

3.根据权利要求1或2所述的吸水性树脂的制造方法,其中,在所述后交联工序中,后交联剂相对于所述水溶性烯键式不饱和单体的摩尔比(所述后交联剂/所述水溶性烯键式不饱和单体)为0.00001以上且0.001以下。

4.根据权利要求1或2所述的吸水性树脂的制造方法,其中,所述吸水性树脂具有以下的(A)~(C)的特性:

(A)生理盐水保水量与4.14kPa载荷下的吸水量的合计值为60以上;

(B)生理盐水保水量与无加压DW的5分钟值的合计值为90以上;

(C)生理盐水保水量为44g/g以上且70g/g以下。

5.一种吸水性树脂,其特征在于,其为水溶性烯键式不饱和单体的聚合物的交联物,

所述水溶性烯键式不饱和单体中,丙烯酸及其盐的含有率为70摩尔%以上且100摩尔%以下,

所述吸水性树脂具有以下的(A)和(B)的特性:

(A)生理盐水保水量与4.14kPa载荷下的吸水量的合计值为60以上;

(B)生理盐水保水量与无加压DW的5分钟值的合计值为90以上。

6.根据权利要求5所述的吸水性树脂,其中,生理盐水保水量为44g/g以上且70g/g以下。

7.一种吸收体,其特征在于,包含权利要求5或6所述的吸水性树脂。

8.一种吸收性物品,其特征在于,所述吸收性物品是包含权利要求7所述的吸收体而成的。

吸水性树脂的制造方法、吸水性树脂、吸收体及吸收性物品

技术领域

[0001] 本发明涉及吸水性树脂的制造方法、吸水性树脂、吸收体和吸收性物品,更详细而言,涉及构成适合用于纸尿布、生理用卫生巾、失禁用护垫等卫生材料的吸收体的吸水性树脂的制造方法、吸水性树脂、使用了该吸水性树脂的吸收体和吸收性物品。

背景技术

[0002] 吸水性树脂近年来广泛用于纸尿布、生理用卫生巾、失禁用护垫等卫生材料领域。

[0003] 作为这样的吸水性树脂,水溶性烯键式不饱和单体的聚合物的交联物,更具体而言,聚丙烯酸部分中和物的聚合物的交联物在具有优异的吸水能力的同时,由于作为其原料的丙烯酸在工业上容易获得,因此具有品质稳定且能够廉价制造、而且难以发生腐败、劣化等许多优点,因此被视为优选的吸水性树脂(参照例如专利文献1)。

[0004] 纸尿布、生理用卫生巾、失禁用护垫等吸收性物品主要由配置在中心部的吸收从身体排泄出的尿、经血等体液并保持的吸收体,在与身体接触的一侧配置的液体透过性的表面片材(顶部片材),以及在与身体接触的相反一侧配置的液体非透过性的背面片材(背部片材)构成。另外,吸收体通常由纸浆等亲水性纤维和吸水性树脂构成。

现有技术文献

专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平3-227301号公报

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0006] 在这样的吸收性物品中,对吸收体所包含的吸水性树脂要求高保水量。通过提高吸水性树脂的保水量,能够改善一度被吸收体吸收的液体返流的现象(即,为来自吸收体的液体的回渗现象,在用手触摸吸收体时感到令人不快的湿润)。

[0007] 另外,作为吸收性物品中的吸水性树脂的特性,载荷下的吸水量高的吸水性树脂即使在吸收性物品内部对吸水性树脂施加压力的状况下也具备高吸水量,因此优选;无加压DW高的吸水性树脂即使在使用了该吸水性树脂的吸收性物品倾斜的状况下也能够快速吸水(即,能够快速吸收流动的液体),因此优选。

[0008] 然而,以往已知在吸水性树脂中,在提高保水量的情况下,载荷下的吸水量和无加压DW降低。并且,在使用包含具备高保水量的特性的吸水性树脂的吸收性物品时,若吸水性树脂的无加压DW低,则在吸收性物品的吸收面倾斜的情况下,有时会产生如下不良情况:反复排泄的液体未被充分吸收,尽管吸水性树脂的保水量高,但液体会漏出到吸收性物品之外。

[0009] 在这样的状况下,本发明的主要目的在于提供提高了保水量、载荷下的吸水量和无加压DW的吸水性树脂的制造方法。

用于解决技术问题的技术方案

[0010] 本发明人为了解决上述问题而进行了深入研究。其结果发现,在使水溶性烯键式不饱和单体在烃分散介质中反相悬浮聚合而制造吸水性树脂的方法中,具备特定的聚合工序和后交联工序,在作为聚合引发剂并用偶氮系化合物及过氧化物的基础上,进而比以往提高含有水溶性烯键式不饱和单体的水溶液中水溶性烯键式不饱和单体的浓度,同时将内部交联剂相对于偶氮系化合物的摩尔比设定在规定范围内,由此,可以得到提高了保水量、载荷下的吸水量、和无加压DW的吸水性树脂。本发明是基于这种见解进一步反复深入研究而完成的发明。

[0011] 即,本发明提供具备下述的构成的发明。

项1.一种吸水性树脂的制造方法,

其为使水溶性烯键式不饱和单体在烃分散介质中反相悬浮聚合而制造吸水性树脂的方法,

所述吸水性树脂的制造方法具备:

聚合工序,将包含所述水溶性烯键式不饱和单体的水溶液、所述烃分散介质、聚合引发剂、分散稳定剂和内部交联剂混合;以及,

后交联工序,将所述聚合工序中得到的聚合物进行后交联,

所述聚合引发剂包含偶氮系化合物和过氧化物;

所述水溶性烯键式不饱和单体的丙烯酸及其盐的含有率为70摩尔%以上且100摩尔%以下,

包含所述水溶性烯键式不饱和单体的水溶液中的所述水溶性烯键式不饱和单体的浓度为40质量%以上;

所述内部交联剂相对于所述偶氮系化合物的摩尔比(所述内部交联剂/所述偶氮系化合物)为0.05以上且0.10以下。

项2.根据项1所述的吸水性树脂的制造方法,其中,所述过氧化物相对于所述偶氮系化合物的摩尔比(所述过氧化物/所述偶氮系化合物)为0.1以上且1.0以下。

项3.根据项1或2所述的吸水性树脂的制造方法,其中,在所述后交联工序中,后交联剂相对于所述水溶性烯键式不饱和单体的摩尔比(所述后交联剂/所述水溶性烯键式不饱和单体)为0.00001以上且0.001以下。

项4.根据项1~3中任一项所述的吸水性树脂的制造方法,其中,所述吸水性树脂具有以下的(A)~(C)的特性:

(A)生理盐水保水量与4.14kPa载荷下的吸水量的合计值为60以上。

(B)生理盐水保水量与无加压DW的5分钟值的合计值为90以上。

(C)生理盐水保水量为44g/g以上且70g/g以下。

项5.一种吸水性树脂,其为水溶性烯键式不饱和单体的聚合物的交联物,其中,

所述水溶性烯键式不饱和单体的丙烯酸及其盐的含有率为70摩尔%以上且100摩尔%以下,

所述吸水性树脂具有以下的(A)和(B)的特性:

(A)生理盐水保水量与4.14kPa载荷下的吸水量的合计值为60以上。

(B)生理盐水保水量与无加压DW的5分钟值的合计值为90以上。

项6.根据项5所述的吸水性树脂,其中,生理盐水保水量为44g/g以上且70g/g以

下。

项7.一种吸收体,其包含项5或6所述的吸水性树脂。

项8.一种吸收性物品,其是包含项7所述的吸收体而成的。

发明效果

[0012] 根据本发明,能够提供提高了保水量、载荷下的吸水量和无加压DW的吸水性树脂的制造方法。进而,根据本发明,也可以提供吸水性树脂、使用了该吸水性树脂的吸收体和吸收性物品。

附图说明

[0013] 图1为测定吸水性树脂在4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量所使用的测定装置的示意图。

图2为测定吸水性树脂的无加压DW所使用的测定装置的示意图。

图3是用于说明吸收性物品的梯度吸收试验的方法的示意图。

具体实施方式

[0014] 在本说明书中,“包含”是指也包括“实质上由…构成”以及“由…构成”(The term “comprising”includes“consisting essentially of”and“consisting of”.)。另外,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸或甲基丙烯酸”,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”,“(聚)”是指“聚”的前缀存在的情况和不存在的情况。另外,在本说明书中,“水溶性”是指,在25℃在水中呈现5质量%以上的溶解性。

[0015] 在本说明书中,“~”所连接的数值是指包含“~”的前后的数值作为下限值和上限值的数值范围。在单独记载多个下限值和多个上限值的情况下,能够选择任意的下限值和上限值并以“~”连结。

[0016] 1.吸水性树脂的制造方法

本发明的吸水性树脂的制造方法是使水溶性烯键式不饱和单体在烃分散介质中反相悬浮聚合而制造吸水性树脂的方法。本发明的吸水性树脂的制造方法具备:聚合工序,将包含水溶性烯键式不饱和单体的水溶液、烃分散介质、聚合引发剂、分散稳定剂和内部交联剂混合;以及后交联工序,将聚合工序中得到的聚合物进行后交联。另外,聚合引发剂包含偶氮系化合物和过氧化物。水溶性烯键式不饱和单体的丙烯酸及其盐的含有率为70摩尔%以上且100摩尔%以下。进而,将包含水溶性烯键式不饱和单体的水溶液中的水溶性烯键式不饱和单体的浓度设为40质量%以上,且内部交联剂相对于偶氮系化合物的摩尔比(内部交联剂/偶氮系化合物)为0.05以上且0.10以下。

[0017] 本发明的吸水性树脂的制造方法通过具备这些构成,能够适宜地制造提高了保水量、载荷下的吸水量和无加压DW的吸水性树脂。以下详细说明本发明的吸水性树脂。

[0018] <聚合工序>

在聚合工序中,将包含水溶性烯键式不饱和单体的水溶液、烃分散介质、聚合引发剂、分散稳定剂和内部交联剂混合。如上所述,本发明的吸水性树脂的制造方法中,在聚合工序中,将包含水溶性烯键式不饱和单体的水溶液中的水溶性烯键式不饱和单体的浓度设定为40质量%以上的高浓度,进而,将聚合引发剂中的偶氮系化合物与内部交联剂的摩尔

比(内部交联剂/偶氮系化合物)设定在0.05～0.10的范围内。

[0019] 应予说明,如后所述,在本发明中,采用以二阶段以上的多阶段进行反相悬浮聚合的聚合工序的情况下,优选在至少第一阶段的聚合工序中,将包含水溶性烯键式不饱和单体的水溶液中的水溶性烯键式不饱和单体的浓度设定为40质量%以上的高浓度,进而,将聚合引发剂中的偶氮系化合物与内部交联剂的摩尔比(内部交联剂/偶氮系化合物)设定在0.05～0.10的范围内,进一步优选在第二阶段以后的各阶段中的反相悬浮聚合中也进行这些设定。

[0020] [水溶性烯键式不饱和单体]

作为水溶性烯键式不饱和单体,例如可举出:(甲基)丙烯酸及其盐;2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸及其盐;(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯等非离子性单体;N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺等含氨基不饱和单体及其季铵化物等。这些水溶性烯键式不饱和单体中,从工业上容易获得等观点考虑,优选(甲基)丙烯酸或其盐、(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺,更优选(甲基)丙烯酸及其盐。应予说明,这些水溶性烯键式不饱和单体可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0021] 其中,丙烯酸及其盐已被广泛用作吸水性树脂的原材料,这些丙烯酸和/或其盐中,也有时共聚上述其他水溶性烯键式不饱和单体而使用。在本发明中,水溶性烯键式不饱和单体的丙烯酸及其盐的含有率为70～100摩尔%。即,丙烯酸及其盐在总水溶性烯键式不饱和单体中所占的比例为70～100摩尔%。

[0022] 水溶性烯键式不饱和单体以水溶液的状态分散于烃分散介质中,供给反相悬浮聚合。本发明中,特征之一在于,将含有水溶性烯键式不饱和单体的水溶液中的水溶性烯键式不饱和单体的浓度设定为这样的高浓度。作为水溶液中的水溶性烯键式不饱和单体的浓度,为40质量%以上即可,优选为42质量%以上,更优选为44质量%以上。应予说明,关于水溶性烯键式不饱和单体的浓度的上限,优选设为饱和浓度以下,更优选为55质量%以下,进一步优选为50质量%以下,更进一步优选为46质量%以下。

[0023] 水溶性烯键式不饱和单体可以根据需要使用其酸基(丙烯酸的酸基)预先被碱性中和剂中和的物质。作为这样的碱性中和剂,可举出:氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钾、碳酸钾等碱金属盐;氨等。另外,这些碱性中和剂为了简便中和操作,可以制成水溶液的状态使用。另外,上述的碱性中和剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0024] 作为利用碱性中和剂的水溶性烯键式不饱和单体的中和度,作为相对于水溶性烯键式不饱和单体所具有的全部酸基的中和度,优选为10～100摩尔%,更优选为30～90摩尔%,进一步优选为40～85摩尔%,更进一步优选为50～80摩尔%。

[0025] [聚合引发剂]

聚合工序中混合的聚合引发剂包含偶氮系化合物和过氧化物。这些为自由基聚合引发剂。

[0026] 作为过氧化物可举出,过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠等过硫酸盐类;过氧化甲基乙基酮、过氧化甲基异丁基酮、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基异丙苯、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化氢等过氧化物类。这些过氧化物中,从

获得容易且容易操作的观点出发,优选可举出:过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠。

[0027] 另外,作为偶氮系化合物,可举出:2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(N-苯基脒基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-(N-烯丙基脒基)丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双{2-[1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二盐酸盐、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺}、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)-丙酰胺]、4,4'-偶氮双(4-氨基戊酸)等。这些偶氮系化合物中,从容易获得且容易处理的观点出发,优选可举出2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐。

[0028] 应予说明,聚合引发剂也可与亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫酸亚铁、及L-抗坏血酸等还原剂并用,作为氧化还原聚合引发剂使用。

[0029] 从更进一步适宜地发挥本发明的效果的观点出发,相对于偶氮系化合物的过氧化物的摩尔比(过氧化物/偶氮系化合物)优选为0.1~1.0的范围,更优选为0.2~0.8的范围,进一步优选为0.3~0.6的范围。

[0030] 作为聚合引发剂的总使用量,例如,相对于水溶性烯键式不饱和单体1摩尔,可以列举0.00005~0.01摩尔。通过满足这种使用量,可避免急剧的聚合反应发生,并可使聚合反应在适当的时间终止。

[0031] [内部交联剂]

作为内部交联剂,可举出能够交联所使用的水溶性烯键式不饱和单体的聚合物的交联剂,例如,可举出:使(聚)乙二醇、(聚)丙二醇、1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、(聚)甘油等二元醇、三元醇等多元醇类与(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸等不饱和酸反应而得到的不饱和聚酯类;N,N-亚甲基双丙烯酰胺等双丙烯酰胺类;使聚环氧化物与(甲基)丙烯酸反应而得到的二(甲基)丙烯酸酯类或三(甲基)丙烯酸酯类;使甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等多异氰酸酯与(甲基)丙烯酸羟基乙酯反应而得到的二(甲基)丙烯酸氨基甲酰酯类;烯丙基化淀粉、烯丙基化纤维素、邻苯二甲酸二烯丙酯、N,N',N"-三烯丙基异氰脲酸酯、二乙烯基苯等具有两个以上聚合性不饱和基团的化合物;(聚)乙二醇二缩水甘油醚、(聚)丙二醇二缩水甘油醚、(聚)甘油二缩水甘油醚等二缩水甘油基化合物、三缩水甘油基化合物等多缩水甘油基化合物;表氯醇、表溴醇、α-甲基表氯醇等表卤醇化合物;2,4-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等异氰酸酯化合物等具有两个以上反应性官能团的化合物;3-甲基-3-氧杂环丁烷甲醇、3-乙基-3-氧杂环丁烷甲醇、3-丁基-3-氧杂环丁烷甲醇、3-甲基-3-氧杂环丁烷乙醇、3-乙基-3-氧杂环丁烷乙醇、3-丁基-3-氧杂环丁烷乙醇等氧杂环丁烷化合物等。这些内部交联剂中,优选使用不饱和聚酯类或多缩水甘油基化合物,更优选使用二缩水甘油醚化合物,优选使用(聚)乙二醇二缩水甘油醚、(聚)丙二醇二缩水甘油醚、(聚)甘油二缩水甘油醚。这些内部交联剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0032] 在本发明中,内部交联剂相对于偶氮系化合物的摩尔比(内部交联剂/偶氮系化合物)设定为0.05以上且0.10以下的范围。从更进一步适宜地发挥本发明的效果的观点出发,该摩尔比优选为0.055~0.095的范围、更优选为0.06~0.09的范围、进一步优选为0.065~0.085的范围。

[0033] 另外,作为内部交联剂的使用量,相对于水溶性烯键式不饱和单体1摩尔,优选为0.02摩尔以下,更优选为0.000001~0.01摩尔,进一步优选为0.00001~0.005摩尔,更进一步优选为0.00005~0.002摩尔。

[0034] [烃分散介质]

作为烃分散介质,例如可举出:正己烷、正庚烷、2-甲基已烷、3-甲基已烷、2,3-二甲基戊烷、3-乙基戊烷、正辛烷等碳原子数为6～8的脂肪族烃;环己烷、甲基环己烷、环戊烷、甲基环戊烷、反式-1,2-二甲基环戊烷、顺式-1,3-二甲基环戊烷、反式-1,3-二甲基环戊烷等脂环族烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃等。这些烃分散介质中,从工业上容易获得、品质稳定且廉价的方面考虑,特别优选使用正己烷、正庚烷、环己烷。这些烃分散介质可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。应予说明,作为烃分散介质的混合物的例子,使用Exxsol庚烷(Exxon Mobil公司制造:含有庚烷及其异构体的烃75～85质量%)等市售品,也可以得到适宜的结果。

[0035] 作为烃分散介质的使用量,从均匀地分散水溶性烯键式不饱和单体、容易控制聚合温度的观点出发,相对于第一阶段的水溶性烯键式不饱和单体100质量份,优选为100～1500质量份,更优选为200～1400质量份。应予说明,如后所述,反相悬浮聚合是以一阶段(单阶段)或二阶段以上的多阶段进行的,上述的第一阶段的聚合是指单阶段聚合或多阶段聚合中的第一阶段的聚合反应(以下也同样)。

[0036] [分散稳定剂]

(表面活性剂)

反相悬浮聚合中,可以为了提高水溶性烯键式不饱和单体在烃分散介质中的分散稳定性而使用分散稳定剂。作为该分散稳定剂,可以使用表面活性剂。

[0037] 作为表面活性剂,可以使用例如,蔗糖脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯蓖麻油、聚氧乙烯氢化蓖麻油、烷基烯丙基甲醛缩合聚氧乙烯醚、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚、聚乙二醇脂肪酸酯、烷基葡糖苷、N-烷基葡糖酰胺、聚氧乙烯脂肪酸酰胺、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基醚的磷酸酯、聚氧乙烯烷基烯丙基醚的磷酸酯等。这些表面活性剂中,从单体的分散稳定性方面考虑,特别优选使用脱水山梨醇脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯。这些表面活性剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0038] 作为表面活性剂的使用量,相对于第一阶段的水溶性烯键式不饱和单体100质量份,优选为0.1～30质量份,更优选为0.3～20质量份。

[0039] (高分子系分散剂)

另外,作为反相悬浮聚合中使用的分散稳定剂,可以与上述表面活性剂一起,并用高分子系分散剂。

[0040] 作为高分子系分散剂,例如可举出:马来酸酐改性聚乙烯、马来酸酐改性聚丙烯、马来酸酐改性乙烯-丙烯共聚物、马来酸酐改性EPDM(乙烯-丙烯-二烯三元共聚物)、马来酸酐改性聚丁二烯、马来酸酐-乙烯共聚物、马来酸酐-丙烯共聚物、马来酸酐-乙烯-丙烯共聚物、马来酸酐-丁二烯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、氧化型聚乙烯、氧化型聚丙烯、氧化型乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素等。这些高分子系分散剂中,从单体分散稳定性方面考虑,特别优选使用马来酸酐改性聚乙烯、马来酸酐改性聚丙烯、马来酸酐改性乙烯-丙烯共聚物、马来酸酐-乙烯共聚物、马来酸酐-丙烯共聚物、马来酸酐-乙烯-丙烯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、氧化型聚乙烯、

氧化型聚丙烯、氧化型乙烯-丙烯共聚物。这些高分子系分散剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0041] 作为高分子系分散剂的使用量,相对于第一阶段的水溶性烯键式不饱和单体100质量份,优选为0.1～30质量份,更优选为0.3～20质量份。

[0042] [其他成分]

在吸水性树脂的制造方法中,可以根据需要向包含水溶性烯键式不饱和单体的水溶液中添加其他成分,进行反相悬浮聚合。作为其他成分,可以添加增稠剂、链转移剂等各种添加剂。

[0043] 作为一例,可以对含有水溶性烯键式不饱和单体的水溶液添加增稠剂,进行反相悬浮聚合。通过这样添加增稠剂,调节水溶液的粘度,可以控制反相悬浮聚合中得到的中值粒径。

[0044] 作为增稠剂,可以使用例如:羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、甲基纤维素、羧甲基纤维素、聚丙烯酸、聚丙烯酸(部分)中和物、聚乙二醇、聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺、糊精、海藻酸钠、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚环氧乙烷等。应予说明,如果聚合时的搅拌速度相同,则有水溶性烯键式不饱和单体水溶液的粘度越高,得到的颗粒的一次颗粒和/或二次颗粒越大的倾向。

[0045] [反相悬浮聚合]

在进行反相悬浮聚合时,例如,使含有水溶性烯键式不饱和单体的单体水溶液在分散稳定剂存在下分散在烃分散介质中。此时,如果是开始聚合反应之前,则分散稳定剂(表面活性剂或高分子系分散剂)的添加时期在单体水溶液添加之前或之后都可以。

[0046] 其中,从容易降低所得到的吸水性树脂中残留的烃分散介质量的观点出发,优选在分散有高分子系分散剂的烃分散介质中,使单体水溶液分散后,进一步使表面活性剂分散,然后进行聚合。

[0047] 这样的反相悬浮聚合可以一阶段或二阶段以上的多阶段进行。另外,从提高生产率的观点出发,优选以二～三阶段进行。

[0048] 当以二阶段以上的多阶段进行反相悬浮聚合时,在进行第一阶段反相悬浮聚合之后,在由第一阶段聚合反应得到的反应混合物中添加水溶性烯键式不饱和单体并进行混合,以与第一阶段相同的方法进行第二阶段以后的反相悬浮聚合即可。在第二阶段以后的各阶段的反相悬浮聚合中,优选除了水溶性烯键式不饱和单体之外,将聚合引发剂、根据需要还有内部交联剂以在第二阶段以后的各阶段的反相悬浮聚合时添加的水溶性烯键式不饱和单体的量作为基准,能够在上述的各成分相对于水溶性烯键式不饱和单体的摩尔比的范围内添加,进行反相悬浮聚合。应予说明,水溶性烯键式不饱和单体的量与相对于水溶性烯键式不饱和单体的聚合引发剂、内部交联剂等的比率只要在前述范围内,则第一阶段与第二阶段以后的各阶段可以相同,也可以不同。

[0049] 另外,采用以二阶段以上的多阶段进行反相悬浮聚合的聚合工序的情况下,优选在至少第一阶段的聚合工序中,将包含水溶性烯键式不饱和单体的水溶液中的水溶性烯键式不饱和单体的浓度设定为40质量%以上,将聚合引发剂中的偶氮系化合物与内部交联剂的摩尔比(内部交联剂/偶氮系化合物)设定在0.05～0.10的范围内,进一步优选在第二阶段以后的各阶段中的反相悬浮聚合中也设定在这些范围内。应予说明,水溶性烯键式不饱

和单体的浓度和聚合引发剂的摩尔比(内部交联剂/偶氮系化合物)只要在上述范围内,则第一阶段和第二阶段以后的各阶段可以相同,也可以不同。

[0050] 作为聚合反应的反应温度,从使聚合迅速地进行、缩短聚合时间,从而提高经济性,并且容易地除去聚合热而使反应顺利进行的观点出发,优选为20～110℃、更优选为40～90℃。

[0051] ＜后交联工序＞

后交联工序是将在聚合工序中聚合水溶性烯键式不饱和单体而得到的聚合物(具有内部交联结构的含水凝胶状物)进行后交联的工序。本发明的吸水性树脂通过将聚合工序中得到的聚合物与后交联剂混合,使聚合物交联(后交联反应)而得到。该后交联反应在水溶性烯键式不饱和单体的聚合后之后,在后交联剂的存在下进行。通过实施这样的后交联反应,能够得到提高了保水量、载荷下的吸水量、无加压DW等各种性能的吸水性树脂。

[0052] 从更进一步适宜地发挥本发明的效果的观点出发,在后交联工序中,后交联剂相对于水溶性烯键式不饱和单体的摩尔比(后交联剂/水溶性烯键式不饱和单体)优选为0.00001～0.001的范围、更优选为0.00005～0.0005的范围、进一步优选为0.0001～0.0003的范围。

[0053] 作为后交联剂,可举出具有两个以上反应性官能团的化合物。例如可举出:乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、甘油、聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、聚甘油等多元醇类;(聚)乙二醇二缩水甘油醚、(聚)甘油二缩水甘油醚、(聚)甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、(聚)丙二醇聚缩水甘油醚、(聚)甘油聚缩水甘油醚等多缩水甘油基化合物;表氯醇、表溴醇、α-甲基表氯醇等卤代环氧化合物;2,4-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等异氰酸酯化合物;3-甲基-3-氧杂环丁烷甲醇、3-乙基-3-氧杂环丁烷甲醇、3-丁基-3-氧杂环丁烷甲醇、3-甲基-3-氧杂环丁烷乙醇、3-乙基-3-氧杂环丁烷乙醇、3-丁基-3-氧杂环丁烷乙醇等氧杂环丁烷化合物;1,2-亚乙基双噁唑啉等噁唑啉化合物;碳酸亚乙酯等碳酸酯化合物;双[N,N-二(β-羟乙基)]己二酰胺等羟烷基酰胺化合物。这些后交联剂中,优选(聚)乙二醇二缩水甘油醚、(聚)甘油二缩水甘油醚、(聚)甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、(聚)丙二醇聚缩水甘油醚、(聚)甘油聚缩水甘油醚等多缩水甘油基化合物。这些后交联剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0054] 作为后交联剂的使用量,相对于聚合中使用的水溶性烯键式不饱和单体的总量1摩尔,优选为0.00001～0.01摩尔,更优选为0.00005～0.005摩尔,进一步优选为0.0001～0.002摩尔。

[0055] 作为后交联剂的添加方法,可将后交联剂以原样添加或作为水溶液添加,也可根据需要作为用亲水性有机溶剂作溶剂的溶液而添加。作为亲水性有机溶剂,例如可举出:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇等低级醇类;丙酮、甲基乙基酮等酮类;二乙醚、二氧杂环乙烷、四氢呋喃等醚类;N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类;二甲亚砜等亚砜类等。这些亲水性有机溶剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用,或者与水形成混合溶剂使用。

[0056] 作为后交联剂的添加时期,只要是水溶性烯键式不饱和单体的聚合后即可,相对于水溶性烯键式不饱和单体100质量份,优选在1～400质量份的范围的水分存在下添加,更优选在5～200质量份的范围的水分存在下添加,进一步优选在10～100质量份的范围的水分存在下添加,更进一步优选在20～60质量份的范围的水分存在下添加。应予说明,水分的

量是指反应体系中含有的水分和添加后交联剂时根据需要使用的水分的合计量。

[0057] 作为后交联反应中的反应温度,优选为50～250℃,更优选为60～180℃,进一步优选为60～140℃,更进一步优选为70～120℃。另外,作为后交联反应的反应时间,优选为1～300分钟,更优选为5～200分钟。

[0058] ＜干燥工序＞

进行上述反相悬浮聚合后,可以包含通过从外部施加热等能量,利用蒸馏除去水、烃分散介质等的干燥工序。当从反相悬浮聚合后的含水凝胶中进行脱水时,将烃分散介质中分散有含水凝胶的体系加热,由此将水和烃分散介质利用共沸蒸馏暂时蒸馏除去到体系外。此时,如果仅将蒸馏除去的烃分散介质返送回体系内,则可以进行连续共沸蒸馏。这种情况下,干燥中的体系内的温度维持在与烃分散介质共沸的温度以下,因此从不易使树脂劣化等观点出发是优选的。接着,通过蒸馏除去水和烃分散介质,得到吸水性树脂。通过控制该聚合后的干燥工序的处理条件而调节脱水量,可以控制所得的吸水性树脂的各种性能。

[0059] 在干燥工序中,利用蒸馏的干燥处理可以在常压下进行,也可以在减压下进行。另外,从提高干燥效率的观点出发,也可以在氮气等气流下进行。在常压下进行干燥处理的情况下,作为干燥温度,优选为70～250℃,更优选为80～180℃,进一步优选为80～140℃,更进一步优选为90～130℃。另外,在减压下进行干燥处理的情况下,作为干燥温度,优选为40～160℃,更优选为50～110℃。

[0060] 应予说明,在进行上述利用后交联剂的后交联工序的情况下,在该后交联工序结束后,进行上述利用蒸馏的干燥工序。或者,也可以同时进行后交联工序和干燥工序。

[0061] 本发明的吸水性树脂,根据目的可以含有添加剂。作为这样的添加剂,可举出:无机粉末、表面活性剂、氧化剂、还原剂、金属螯合剂、自由基链抑制剂、抗氧化剂、抗菌剂等。例如,相对于吸水性树脂100质量份,添加0.05～5质量份的非晶质二氧化硅作为无机粉末,由此能够进一步提高吸水性树脂的流动性。

[0062] 2.吸水性树脂

通过采用本发明的吸水性树脂的制造方法,例如能够适宜地制造具有以下(A)～(C)的特性的吸水性树脂。

[0063] (A)生理盐水保水量X与4.14kPa载荷下的吸水量Y的合计值(X+Y)为60以上。

(B)生理盐水保水量X与无加压DW(Demand Wettability)的5分钟值Z的合计值(X+Z)为90以上。

(C)生理盐水保水量X为44g/g以上且70g/g以下。

[0064] 另外,通过采用本发明的吸水性树脂的制造方法,能够适宜地制造如下的吸水性树脂:其为作为水溶性烯键式不饱和单体的聚合物的交联物的吸水性树脂,水溶性烯键式不饱和单体的丙烯酸及其盐的含有率为70摩尔%以上且100摩尔%以下,吸水性树脂具有以下的(A)和(B)的特性。

(A)生理盐水保水量X与4.14kPa载荷下的吸水量Y的合计值(X+Y)为60以上。

(B)生理盐水保水量X与无加压DW的5分钟值Z的合计值(X+Z)为90以上。

[0065] 本发明的吸水性树脂的(A)的合计值(X+Y)优选为62以上,更优选为64以上,进一步优选为66以上,另外,优选为100以下,更优选为85以下,进一步优选为75以下。

[0066] 此外,本发明的吸水性树脂的(B)的合计值(X+Z)优选为95以上,更优选为100以上,进一步优选为105以上,另外,优选为150以下,更优选为130以下,进一步优选为120以下。

[0067] 另外,本发明的吸水性树脂的生理盐水保水量X优选为46g/g以上,更优选为49g/g以上,进一步优选为52g/g以上,另外,优选为70g/g以下,更优选为65g/g以下,进一步优选为60g/g以下。

[0068] 此外,本发明的吸水性树脂在4.14kPa载荷下的吸水量Y优选为12ml/g以上,更优选为14ml/g以上,进一步优选为16ml/g以上,此外,优选为33ml/g以下,更优选为27ml/g以下,进一步优选为23ml/g以下。

[0069] 另外,本发明的吸水性树脂的无加压DW的5分钟值Z优选为42ml/g以上,更优选为48ml/g以上,进一步优选为50ml/g以上,另外,优选为80ml/g以下,更优选为70ml/g以下,进一步优选为65ml/g以下。

[0070] 另外,本发明的吸水性树脂通过梯度吸收试验测定的直到发生泄漏为止的液体的投入次数,优选为4次以上。该投入次数例如为7次以下。另外,直至发生泄漏为止的液体的吸收量,优选为240g以上,更优选为270g以上。另外,直至发生泄漏为止的液体的吸收量,例如为550g以下、520g以下、490g以下。

[0071] 吸水性树脂的生理盐水保水量X、4.14kPa载荷下的吸水量Y和无加压DW5分钟值Z的测定方法、梯度吸收试验的方法分别如实施例中记载的那样。

[0072] 本发明的吸水性树脂由将水溶性烯键式不饱和单体的聚合物交联而成的物质、即具有来自水溶性烯键式不饱和单体的结构单元的交联聚合物构成。

[0073] 吸水性树脂可以具有各种形状。作为吸水性树脂的形状,例如可举出:颗粒状、大致球状、不规则形状的破碎状、板状、纤维状、薄片状、或这些树脂凝聚而成的形状等。吸水性树脂优选为颗粒状、大致球状、不规则形状的破碎状、纤维状、或这些树脂凝聚而成的形状等。

[0074] 应予说明,吸水性树脂颗粒除了各自由单一的颗粒构成的形态以外,也可以是微细的颗粒(一次颗粒)凝聚的形态(二次颗粒)。作为一次颗粒的形状,可举出大致球状、不规则形状的破碎状、板状等。在为通过反相悬浮聚合制造的一次颗粒的情况下,可举出正球状、椭圆球状等具有圆滑的表面形状的大致球状的单颗粒形状,这样形状的一次颗粒,表面形状圆滑,由此作为粉体的流动性变高,而且凝聚的颗粒容易被致密地填充,因此即使受到冲击,也不易被破坏,成为颗粒强度高的吸水性树脂颗粒。

[0075] 从更适宜地发挥本发明的效果的观点出发,吸水性树脂的中值粒径优选为200μm以上、250μm以上、280μm以上、300μm以上或320μm以上。另外,从同样的观点出发,中值粒径优选为700μm以下、600μm以下、550μm以下、500μm以下、450μm以下或400μm以下。即,中值粒径优选为200～700μm,优选为200～600μm,更优选为250～500μm,进一步优选为300～450μm,更进一步优选为320～400μm。

[0076] 吸水性树脂的中值粒径可以使用JIS标准筛进行测定,具体而言,是通过实施例中记载的方法测定的值。

[0077] 3.吸收体、吸收性物品

本发明的吸水性树脂,是构成例如在生理用品、纸尿布等卫生材料中使用的吸收

体的树脂,适用于含有上述吸收体的吸收性物品。

[0078] 本发明的吸收体包含本发明的吸水性树脂。吸收体还可以含有亲水性纤维。作为吸收体的构成,可举出:将吸水性树脂固定在无纺布上或多个无纺布之间的形态的片状结构体、通过将吸水性树脂和亲水性纤维以成为均匀的组成的方式混合而得到的混合分散体、在层状的亲水性纤维之间夹着吸水性树脂的夹层结构体、用薄纸包住吸水性树脂和亲水性纤维而成的结构体等。应予说明,吸收体中可以配合其它成分,例如用于提高吸收体的形态保持性能的热熔接性合成纤维、热熔粘接剂、粘接性乳液等粘接性粘合剂。

[0079] 本发明的吸收体中的吸水性树脂的单位面积重量为50g/m^2以上且400g/m^2以下。从更适宜地发挥本发明的效果的观点出发,该单位面积重量优选为100g/m^2以上,更优选为120g/m^2以上,进一步优选为140g/m^2以上,另外,优选为300g/m^2以下,更优选为250g/m^2以下,进一步优选为200g/m^2以下。

[0080] 作为吸收体中的吸水性树脂的含量,优选为5~100质量%,更优选为10~95质量%,进一步优选为20~90质量%,更进一步优选为30~80质量%。

[0081] 作为亲水性纤维,可举出选自微粉碎的木材纸浆、棉、棉绒、人造丝、乙酸纤维素、聚酰胺、聚酯和聚烯烃中的至少一种。可举出从木材获得的棉状纸浆、机械纸浆、化学纸浆、半化学纸浆等纤维素纤维,人造丝、醋酸人造丝等人造纤维素纤维,由经亲水化处理的聚酰胺、聚酯、聚烯烃等合成树脂构成的纤维等。亲水性纤维的平均纤维长度通常为0.1mm~10mm,或为0.5mm~5mm。

[0082] 可以通过将使用了本发明的吸水性树脂组合物的吸收体保持在液体可通过的液体透过性片材(顶部片材)和液体不能通过的液体非透过性片材(背部片材)之间,从而制成本发明的吸收性物品。液体透过性片材配置在与身体接触的一侧,液体非透过性片材配置在与身体接触的相反侧。

[0083] 作为液体透过性片材,可举出由聚乙烯、聚丙烯、聚酯等纤维构成的热风型、纺粘型、化学键合型、针刺型等无纺布以及多孔质的合成树脂片材等。另外,作为液体非透过性片材,可举出由聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等树脂构成的合成树脂膜等。液体透过性片材优选为选自由热粘合无纺布、热风无纺布、纺粘无纺布、以及纺粘/熔喷/纺粘无纺布组成的组中的至少一种。

[0084] 液体透过性片材的单位面积重量优选为5g/m^2以上且100g/m^2以下,更优选为10g/m^2以上且60g/m^2以下。另外,为了提高液体的扩散性,在液体透过性片材中,可以对表面实施压花加工、穿孔加工。在实施上述压花加工、穿孔加工时,能够通过公知的方法实施。

[0085] 作为液体非透过性片材,可举出:包含聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等合成树脂的片材、包含利用高强度的纺粘无纺布将耐水性的熔喷无纺布夹持而成的纺粘/熔喷/纺粘(SMS)无纺布等的无纺布的片材、包含这些合成树脂与无纺布(例如,纺粘无纺布、水刺无纺布)的复合材料的片材等。作为液体非透过性片材,也可以使用包含以低密度聚乙烯(LDPE)树脂为主体的合成树脂的片材。液体非透过性片材例如可以是包含单位面积重量为10g/m^2~50g/m^2的合成树脂的片材。

[0086] 吸收性物品优选具有:层叠体、液体透过性片材和液体非透过性片材,上述层叠体具有包含吸水性树脂的吸收体和夹着所述吸收体的上下的芯包层;上述液体透过性片材配置于所述层叠体的上表面;上述液体非透过性片材配置于所述层叠体的与上述液体透过性

片材侧相反侧的面上。

实施例

[0087] 以下,示出实施例及比较例,详细地说明本发明。但是本发明并不限定于实施例。

[0088] <吸水性树脂的制造>

(实施例1)

作为回流冷却器、滴液漏斗、氮气导入管、以及搅拌器,准备了具备以二阶段具有翼径为5cm的4枚倾斜桨翼的搅拌翼的内径11cm、2L容积的圆底圆筒型可分离式烧瓶。在该烧瓶中,取作为烃分散介质的正庚烷252g,添加作为高分子系分散剂的马来酸酐改性乙烯-丙烯共聚物(三井化学株式会社,HI-WAX1105A)0.736g,边搅拌边升温至80℃,溶解分散剂后,冷却至50℃。

[0089] 另一方面,在内容积300ml的烧杯中,取作为烯键式不饱和单体的80.5质量%的丙烯酸水溶液92.0g(1.03摩尔),一边从外部冷却,一边滴加30质量%的氢氧化钠水溶液102.78g,进行75摩尔%的中和后,加入作为增稠剂的羟乙基纤维素0.0920g(住友精化株式会社、HEC AW-15F)、作为偶氮系化合物的2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐0.0920g(0.339毫摩尔)、作为过氧化物的过硫酸钾0.0276g(0.102毫摩尔)、作为内部交联剂的乙二醇二缩水甘油醚0.00460g(0.0264毫摩尔)和离子交换水8.28g,进行溶解,制备第一阶段的单体水溶液。

[0090] 将制备的第一阶段的单体水溶液添加到上述可分离式烧瓶内的反应液中,搅拌10分钟。接着,将在正庚烷6.62g中加热溶解有作为表面活性剂的蔗糖硬脂酸酯(HLB:3,三菱化学FOODS株式会社、Ryoto Sugar Ester S-370)0.736g的表面活性剂溶液,进一步添加到反应液中,将搅拌器的转速设为600rpm进行搅拌的同时,将体系内用氮气充分置换。然后,通过将烧瓶浸渍于70℃的水浴中升温,进行聚合60分钟,从而得到了第一阶段的聚合浆料液。

[0091] 接着,在另一内容积500ml的烧杯中取作为烯键式不饱和单体的80.5质量%的丙烯酸水溶液128.8g(1.44摩尔),一边从外部冷却,一边滴加30质量%的氢氧化钠水溶液143.89g,进行75摩尔%的中和。然后,加入作为偶氮系化合物的2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐0.129g(0.475毫摩尔)、作为过氧化物的过硫酸钾0.0386g(0.143毫摩尔)、作为内部交联剂的乙二醇二缩水甘油醚0.0116g(0.0665毫摩尔)、和离子交换水11.2g并溶解,制备第2阶段的单体水溶液。

[0092] 将搅拌器的转速设为1000rpm进行的同时,将上述的可分离式烧瓶体系内冷却至25℃。接着,将上述第二阶段的单体水溶液的总量添加到上述可分离式烧瓶内的第一阶段的聚合浆料液中,将体系内用氮气置换30分钟。之后,再次将烧瓶浸渍在70℃的水浴中升温,进行聚合反应60分钟。

[0093] 在搅拌下,向包含第二阶段的聚合后的含水凝胶状聚合物的反应液中添加45质量%的二亚乙基三胺五乙酸五钠水溶液0.265g。然后,将烧瓶浸渍于设定为125℃的油浴中,通过正庚烷与水的共沸蒸馏,将219.3g的水抽出到体系外。然后,向烧瓶中添加2质量%的乙二醇二缩水甘油醚水溶液4.42g(0.507毫摩尔),在83℃下保持2小时。

[0094] 然后,使正庚烷在125℃下蒸发而使其干燥,由此得到聚合物颗粒(干燥品)。使该聚合物颗粒通过网眼850μm的筛,将相对于聚合物颗粒的质量为0.2质量%的非晶质二氧化

硅(Oriental Silicas Corporation,TokusilNP-S,亲水性)与聚合物颗粒混合,得到225.1g包含非晶质二氧化硅的吸水性树脂。该吸水性树脂的中值粒径为336μm。

[0095] (实施例2)

将通过共沸蒸馏而抽出至体系外的水的量变更为223.9g,除此以外,与实施例1同样地操作,得到吸水性树脂220.2g。该吸水性树脂的中值粒径为350μm。

[0096] (实施例3)

将通过共沸蒸馏而抽出至体系外的水的量变更为225.8g,除此以外,与实施例1同样地操作,得到吸水性树脂225.3g。该吸水性树脂的中值粒径为354μm。

[0097] (实施例4)

使溶解于第一阶段单体水溶液的偶氮系化合物2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐的添加量为0.0460g(0.170毫摩尔),内部交联剂乙二醇二缩水甘油醚的添加量为0.00184g(0.0106毫摩尔),离子交换水为9.47g,通过共沸蒸馏抽出到体系外的水的量变更为219.8g,除此以外,与实施例1同样地操作,得到吸水性树脂203.7g。该吸水性树脂的中值粒径为353μm。

[0098] (实施例5)

将通过共沸蒸馏而抽出至体系外的水的量变更为221.8g,除此以外,与实施例4同样地操作,得到吸水性树脂216.4g。该吸水性树脂的中值粒径为334μm。

[0099] (比较例1)

将用作烃分散介质的正庚烷设为293g,将添加至第一阶段单体水溶液中的离子交换水设为40.93g,将第一阶段聚合时的转速设为550rpm,将通过共沸蒸馏而抽出至系统外的水的量变更为236.0g,除此以外,与实施例1同样地操作,得到吸水性树脂229.0g。该吸水性树脂的中值粒径为348μm。

[0100] (比较例2)

将通过共沸蒸馏而抽出至体系外的水的量变更为245.2g,除此以外,与比较例1同样地操作,得到吸水性树脂229.0g。该吸水性树脂的中值粒径为348m。

[0101] (比较例3)

将溶解于第一阶段单体水溶液的内部交联剂乙二醇二缩水甘油醚的添加量设为0.00184g(0.0106毫摩尔),将离子交换水设为8.55g,将通过共沸蒸馏而抽出至系统外的水的量变更为210.1g,除此以外,与实施例1同样地操作,得到吸水性树脂201.0g。该吸水性树脂的中值粒径为403μm。

[0102] (比较例4)

将通过共沸蒸馏而抽出至体系外的水的量变更为213.7g,除此以外,与比较例3同样地操作,得到吸水性树脂216.8g。该吸水性树脂的中值粒径为353μm。

[0103] (比较例5)

将溶解于第一阶段单体水溶液的偶氮系化合物2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐的添加量设为0.0460g(0.170毫摩尔),离子交换水为9.20g,通过共沸蒸馏抽出到体系外的水的量变更为227.2g,除此以外,与实施例1同样地操作,得到吸水性树脂217g。该吸水性树脂的中值粒径为403μm。

[0104] (比较例6)

将用作烃分散介质的正庚烷设为293g,不添加在第一阶段单体水溶液中溶解的偶氮系化合物2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐,将过氧化物的过硫酸钾设为0.0736g(0.272毫摩尔),将内部交联剂乙二醇二缩水甘油醚的添加量设为0.00276g(0.0158毫摩尔),将离子交换水设为40.7g,将第一阶段聚合时的转速设为550rpm,不添加在第二阶段单体水溶液中溶解的偶氮系化合物2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐,将过氧化物的过硫酸钾设为0.103g(0.381毫摩尔),将离子交换水设为10.6g,将通过共沸蒸馏抽出至体系外的水的量变更为266.4g,除此以外,与实施例1同样地操作,得到吸水性树脂229.0g。该吸水性树脂的中值粒径为348μm。

[0105] 实施例及比较例中得到的吸水性树脂的特性,通过以下各种试验进行评价。在没有特别说明的情况下,测定在温度25±2℃、湿度50±10%的环境下实施。下面,对于各评价试验方法进行说明。

[0106] <生理盐水保水量>

将称取了2.0g吸水性树脂的棉袋(阔幅棉布(cotton broad)60号、宽100mm×长200mm)设置在500mL容量的烧杯内。通过在装有吸水性树脂的棉袋中,将0.9质量%氯化钠水溶液(生理盐水)500g以不形成团的方式一次性注入,用橡皮圈将棉袋的上部捆绑,静置30分钟,从而使吸水性树脂溶胀。将经过30分钟后的棉袋使用以离心力成为167G的方式设定的脱水机(株式会社KOKUSAN制造,产品编号:H-122)进行1分钟脱水后,测定包含脱水后的溶胀凝胶的棉袋的质量Wa(g)。在不添加吸水性树脂的情况下进行相同的操作,测定棉袋的湿润时的空质量Wb(g),由下式计算了生理盐水保水量:

生理盐水保水量(g/g)=[Wa-Wb]/2.0

[0107] <4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量>

使用图1所示的测定装置Y测定吸水性树脂的载荷下(加压下)的生理盐水的吸水量(室温,25℃±2℃)。测定装置Y由滴定管部61、导管62、测定台63和放置在测定台63上的测定部64构成。滴定管部61具有:沿铅垂方向延伸的滴定管61a、配置于滴定管61a的上端的橡胶塞61b、配置于滴定管61a的下端的旋塞61c、在旋塞61c的附近一端延伸至滴定管61a内的空气导入管61d、和配置于空气导入管61d的另一端侧的旋塞61e。导管62安装于滴定管部61与测定台63之间。导管62的内径为6mm。在测定台63的中央部开有直径2mm的孔,并连接导管62。测定部64具有圆筒64a(丙烯酸树脂(Plexiglas)制)、粘接到圆筒64a的底部的尼龙网64b、以及重物64c。圆筒64a的内径为20mm。尼龙网64b的网眼为75μm(200目)。而且,在测定时,测定对象的吸水性树脂65均匀地散布在尼龙网64b上。重物64c的直径为19mm,重物64c的质量为120g。重物64c置于吸水性树脂65上,能够对吸水性树脂65施加4.14kPa的载荷。

[0108] 在测定装置Y的圆筒64a中加入0.100g的吸水性树脂65后,放置重物64c开始测定。与吸水性树脂65所吸水的生理盐水相同容积的空气从空气导入管迅速且顺畅地供给至滴定管61a的内部,因此滴定管61a的内部的生理盐水的水位的减量成为吸水性树脂65所吸水的生理盐水量。滴定管61a的刻度从上至下方向从0mL以0.5mL的间隔刻印,作为生理盐水的水位,读取吸水开始前的滴定管61a的刻度Va和吸水开始60分钟后的滴定管61a的刻度Vb,通过下述式算出4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量。

4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量[mL/g]=(Vb-Va)/0.100

[0109] <无加压DW(Demand Wettability)的5分钟值>

吸水性树脂颗粒的无加压DW使用图2所示的测定装置进行测定。测定是对一种吸水性树脂实施5次,求出了除去最低值和最高值后的3个测定值的平均值。该测定装置具有滴定管部1、导管5、测定台13、尼龙网片15、架台11及夹具3。滴定管部1具有:记载有刻度的滴定管21、将滴定管21上部的开口盖紧的橡胶塞23、连结于滴定管21下部前端的旋塞22、连结于滴定管21下部的空气导入管25和旋塞24。滴定管部1由夹具3固定。平板状的测定台13具有形成于其中央部的直径2mm的贯通孔13a,由高度可变的架台11支撑。测定台13的贯通孔13a与滴定管部1的旋塞22通过导管5连结。导管5的内径为6mm。

[0110] 测定在温度25℃、湿度60±10%的环境下进行。首先,关闭滴定管部1的旋塞22及旋塞24,将调节为25℃的0.9质量%食盐水50由滴定管21上部的开口进入滴定管21内。食盐水的浓度0.9质量%是以食盐水的质量为基准的浓度。用橡胶塞23盖紧滴定管21的开口后,打开旋塞22及旋塞24。以不进入气泡的方式,用0.9质量%食盐水50充满导管5内部。调整了测定台13的高度,使得到达贯通孔13a内的0.9质量%食盐水的水面的高度与测定台13的上表面的高度相同。调整后,用滴定管21的刻度读取滴定管21内的0.9质量%食盐水50的水面的高度,将其位置作为零点(0秒时刻的读取值)。

[0111] 在测定台13上的贯通孔13a的附近铺设尼龙网片15(100mm×100mm、250目,厚度约50μm),在其中央部放置了内径30mm、高度20mm的圆筒。在该圆筒中均匀地散布了1.00g的吸水性树脂10a。之后,小心地取下圆筒,获得在尼龙网片15的中央部呈圆状分散有吸水性树脂10a的样品。接着,使载置有吸水性树脂10a的尼龙网片15以其中心成为贯通孔13a的位置的方式迅速地移动至吸水性树脂10a不会散逸的程度,并开始测定。将气泡最初从空气导入管25被导入到滴定管21内的时刻作为吸水开始(0秒)。

[0112] 依次读取滴定管21内的0.9质量%食盐水50的减少量(即,吸水性树脂10a所吸水的0.9质量%食盐水的量),读取从吸水性树脂10a的吸水开始起算5分钟后的0.9质量%食盐水50的减量Wc(g)。根据Wc,通过下述式求出无加压DW的5分钟值。无加压DW为每1.00g吸水性树脂10a的吸水量。

无加压DW值(mL/g)=Wc/1.00

[0113] <中值粒径的测定方法>

使用连续全自动声波振动式筛分测定器(Robot Shifter RPS-205,株式会社Seishin企业制造)、JIS标准的网眼850μm、710μm、600μm、500μm、425μm、300μm、250μm和150μm的筛和接盘,筛分颗粒状的吸水性树脂10g。算出残留于各筛上的颗粒的质量相对于总量的质量百分率。将残留于各筛上的颗粒的质量百分率从粒径大的颗粒开始依次进行累计,将筛的网眼和残留于筛上的颗粒的质量百分率的累计值的关系标绘在对数概率纸上。通过用直线连接概率纸上的标绘,求出相当于累计质量百分率50质量%的粒径,将其作为中值粒径。

[0114] <吸收体及吸收性物品的制作>

使用实施例2~5和比较例2和比较例6中所得的吸水性树脂,按照以下的顺序制作吸收体及吸收性物品。

[0115] (实施例6)

使用气流型混合装置(Otec.co.,ltd.制造,pad former),通过空气抄造使实施例2中得到的吸水性树脂9.6g和粉碎纸浆9.6g均匀混合,由此制作12cm×32cm大小的片状吸

收体。将吸收体配置于基重16g/m^2的棉纸(芯包层)上,在吸收体上依次层叠棉纸(芯包层)。对该层叠体施加了30秒141kPa的载荷。进而,层叠12cm×32cm的大小的亲水性热风无纺布(Rengo Nonwoven Products Co.,Ltd.,称量21g/m^2),制作试验用的吸收性物品。吸收性物品中,吸水性树脂的基重为250g/m^2,粉碎纸浆(亲水性纤维)的基重为250g/m^2。

[0116] (实施例7~9和比较例7、8)

除了将吸水性树脂变更为实施例3~5、比较例2和比较例6中得到的吸水性树脂以外,与实施例6同样地操作,制作吸收性物品。

[0117] <吸收性物品的梯度吸收试验>

各吸水性物品的梯度吸收试验按照以下的步骤进行。

(试验液的制备)

在离子交换水中,以如下所述存在无机盐的方式配合并溶解而成的物质中,进一步配合少量的蓝色1号而制备试验液。

试验液组成

- 去离子水5919.6g
- NaCl 60.0g
- $CaCl_2 \cdot H_2O$ 1.8g
- $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 3.6g
- 食用蓝色1号(着色用)
- 1%-Triton X-100 15.0g

[0118] (梯度吸收试验)

图3是表示评价吸收性物品倾斜时的泄漏性的方法的示意图。将具有平坦的主面的长度45cm的支撑板(在此为丙烯酸树脂板,以下也称为倾斜面S1)以相对于水平面S0倾斜45±2度的状态通过架台41固定。在温度25±2℃的室内,将试验用的吸收性物品100以其长度方向沿着支撑板的长度方向的朝向粘贴在被固定的支撑板的倾斜面S1上。接着,从配置在吸收性物品的铅垂上方的滴液漏斗42向吸收性物品100中的距吸收体的中央上方8cm的位置滴加调整为25±1℃的试验液51。每一次以8mL/秒的速度滴加80mL的试验液(密度为1.0g/mL)。滴液漏斗42的前端与吸收性物品的距离为10±1mm。从第一次的试验液投入开始以10分钟间隔,在同样的条件下反复投入试验液,合计投入6次。

[0119] 在未被吸收性物品100吸收的试验液从支撑板的下部漏出的情况下,将漏出的试验液回收到配置于支撑板的下方的金属制托盘44内。利用天平43测定被回收的试验液的质量(g),将该值记录为泄漏量。通过从试验液的总投入量(80mL×6次=480mL)减去所述泄漏量,算出吸收量。另外,用下述式算出倾斜时的吸收率。

倾斜时的吸收率(%)=吸收量(g)/试验液的总投入量(g)×100判断这个数值越大,穿着时的液体的泄漏越难以发生。

[0120] [表1]

表1	吸水性树脂的制造条件		吸水性树脂的特性			X+Y	X+Z
	聚合工序中混合的水溶液中的单体浓度	内部交联剂/偶氮系引发剂	生理盐水保水量X	4.14kPa载荷下的吸水量Y	无加压DW的5分钟值Z		
	[%]	[mol/mol]	[g/g]	[ml/g]	[ml/g]		
实施例1	44	0.078	45	21	54	66	99
实施例2	44	0.078	49	18	56	67	105
实施例3	44	0.078	57	16	50	73	107
实施例4	44	0.062	44	19	60	63	104
实施例5	44	0.062	49	16	51	65	100
比较例1	38	0.078	43	22	32	65	75
比较例2	38	0.078	49	18	36	67	85
比较例3	44	0.031	43	29	40	72	83
比较例4	44	0.031	49	26	40	75	89
比较例5	44	0.156	40	19	61	59	101
比较例6	44	-	48	10	56	58	104

[0121] [表2]

表 2	使用了的吸水性树脂	吸收性物品的梯度吸收试验	
		吸收量	吸收率
		[g]	[%]
实施例 6	实施例 2	464	97
实施例 7	实施例 3	474	99
实施例 8	实施例 4	464	97
实施例 9	实施例 5	461	96
比较例 7	比较例 2	440	92
比较例 8	比较例 6	447	93

[0122] 由表1、表2的结果可知，根据本发明，能够提供提高了保水量、载荷下的吸水量和无加压DW的吸水性树脂、及其制造方法。应予说明，在使用本发明的吸水性树脂的情况下，即使减少吸水性树脂的使用量，也能够期待提供各种性能相同的吸收体以及吸收性物品，存在能够削减制造方面的成本的可能性。

附图标记说明

[0123] 1 滴定管部

3 夹具

5 导管

10a 吸水性树脂
11 架台
13 测定台
13a 贯通孔
15 尼龙网片
21 滴定管
22 旋塞
23 橡胶塞
24 旋塞
25 空气导入管
40 支撑板
41 架台
42 滴液漏斗
43 天平
44 金属制托盘
50 食盐水
51 试验液
61 滴定管部
61a 滴定管
61b 橡胶塞
61c 旋塞
61d 空气导入管
61e 旋塞
62 导管
63 测定台
64 测定部
64a 圆筒
64b 尼龙网
64c 重物
100 吸收性物品
S_0 水平面
S_1 倾斜面

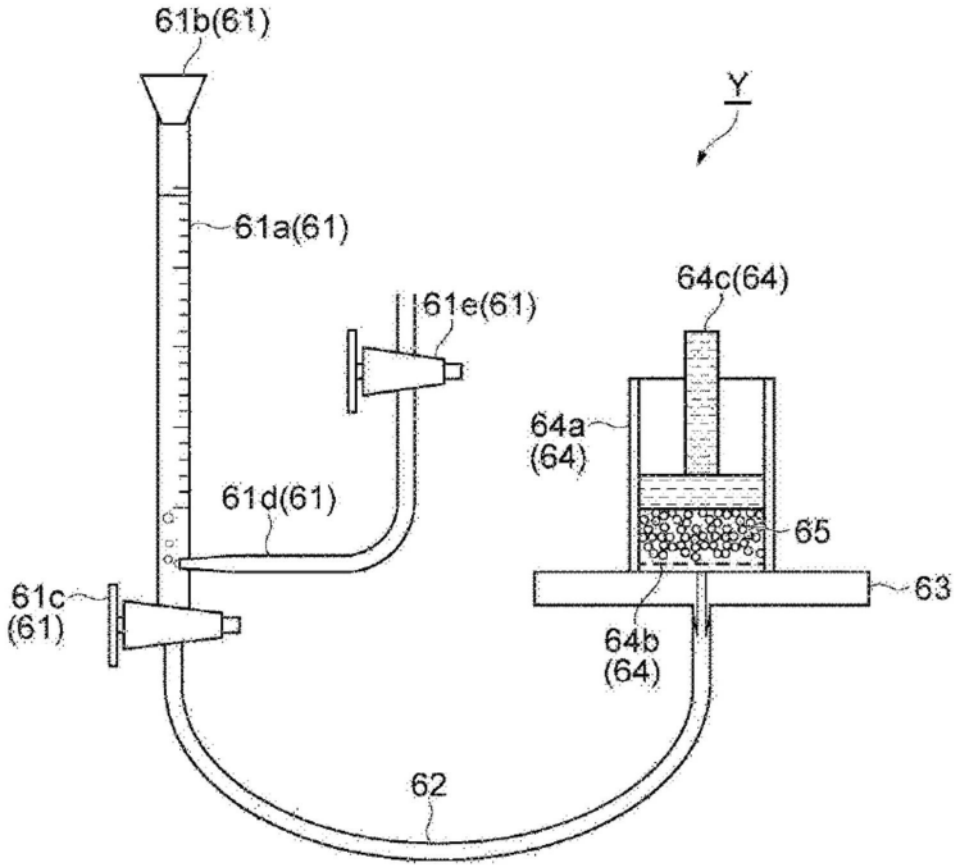


图1

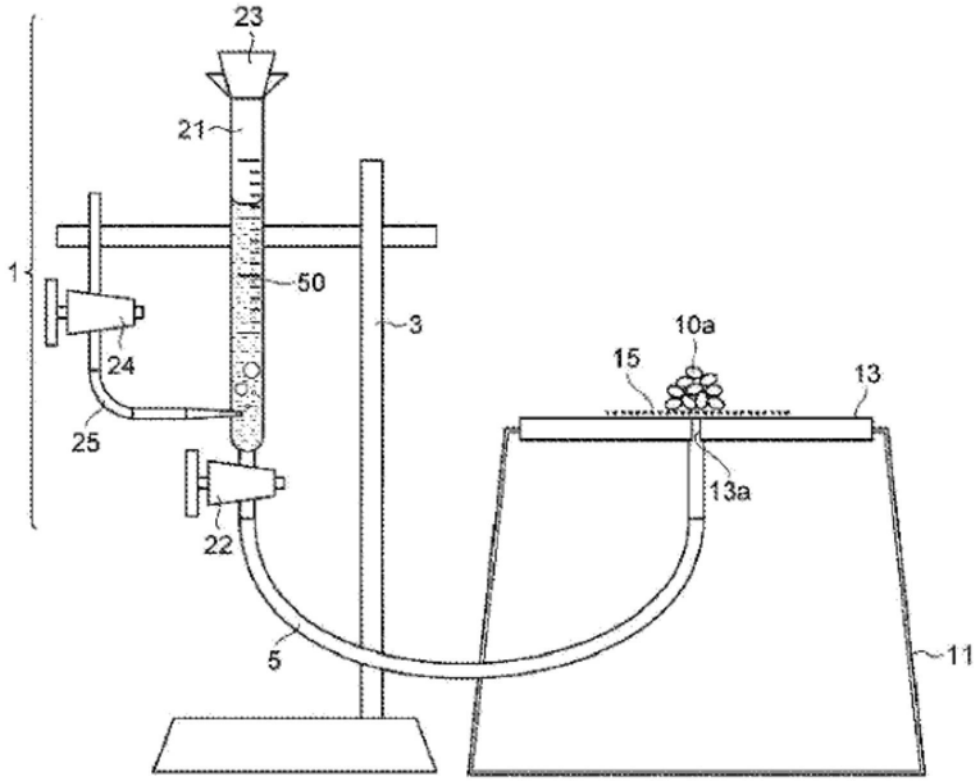


图2

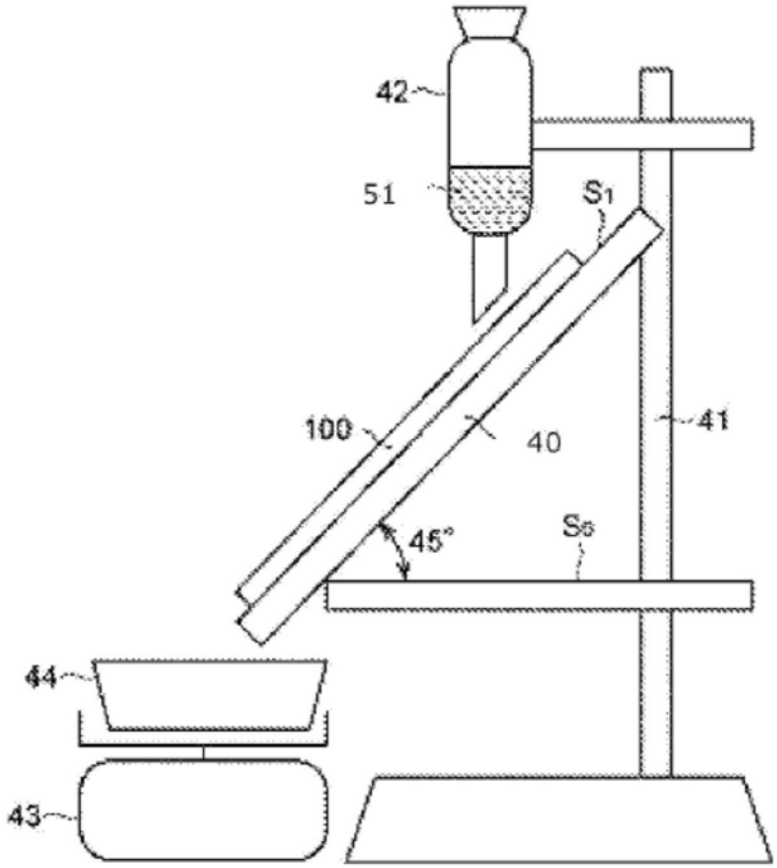


图3